

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-092939

(43)Date of publication of application : 03.04.1990

(51)Int.Cl.

C08J 9/28
B01J 13/02
C08F291/00
C08J 3/24

(21)Application number : 63-246396

(71)Applicant : JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD

(22)Date of filing : 30.09.1988

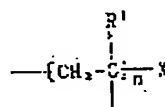
(72)Inventor : KAWAHASHI NOBUO
SAKURAI FUJIO
TADENUMA HIROSHI

(54) CROSSLINKED HOLLOW POLYMER PARTICLE

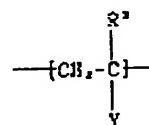
(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain crosslinked hollow polymer particles, consisting of at least two specific crosslinked polymer layers, having holes in the interior thereof, excellent in hiding power, gloss, water resistance and adhesion and useful as light scattering agents, etc.

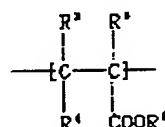
CONSTITUTION: Crosslinked hollow polymer particles having at least two polymer layers obtained by preparing hollow polymer particles, consisting of (A) a crosslinked polymer of polymerization units expressed by formulas I, II, III and, as necessary, formula IV (R1 to R3, R5 and R7 are H or methyl; X is n- functional organic group or direct bond; n is 2 or 3; Y is phenyl, halogen, etc.; R4 is H, COOH, etc.; R6 is H, 1-18C alkyl, etc.) and having 0.05-15µm average particle diameter and further forming (B) a crosslinked polymer film containing polymerization units selected from at least formula I and selected from formulas II to IV, 0.15-20µm average particle diameter, 0.2-0.8 average ratio of the equivalent hollow diameter to the equivalent particle diameter of the respective particles, >85wt.% content of portions insoluble in toluene and <0.2g/10min melt flow rate.



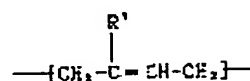
I



II



III



IV

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

- [Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

- [Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-92939

⑬ Int. Cl.³

C 08 J 9/28
B 01 J 13/02
C 08 F 291/00
C 08 J 3/24

識別記号

MPZ

庁内整理番号

8517-4F

6609-4J

8115-4F

8317-4G

⑭ 公開 平成2年(1990)4月3日

B 01 J 13/02

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全26頁)

⑮ 発明の名称 架橋中空重合体粒子

⑯ 特 願 昭63-246396

⑰ 出 願 昭63(1988)9月30日

⑱ 発 明 者 川 橋 信 夫 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
⑲ 発 明 者 桜 井 富 士 夫 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
⑳ 発 明 者 夢 沼 博 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
㉑ 出 願 人 日本合成ゴム株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号
㉒ 代 理 人 弁理士 小田島 平吉 外1名

明 細 書

1 発明の名称

架橋中空重合体粒子

2 特許請求の範囲

1. 少なくとも二層の重合体層を有する中空重合体粒子であって、

(1) 平均粒子径が0.15～20 μmの範囲にあり、

(2) 各粒子についての相当中空径対相当粒径の平均比が0.2～0.8の範囲にあり、

(3) トルエン不溶解部分の割合が85重量%を超え、

(4) 180℃、10 kgf/cm²の条件下のメルトフローレートが0.2 g/10 min未満であり、

(5) 上記二層の重合体層の内層は下記式(a)



ここで、R¹は水素原子又はメチル基であり、

Xはn官能性の有機基であるか又は結合手であり、そしてnは2又は3の数である、但しn個のR¹は同一でも異っていてもよく、またXが結合手の場合はnは2である、

で表わされる重合単位、

下記式(b)



ここでR²は水素原子又はメチル基であり、そしてYはフェニル基であるか、ハロゲン原子、アルキル基もしくはビニル基で置換されたフェニル基であるか、ハロゲン原子、シアノ基、炭素数1～18のアルカノイルオキシ基、アルコキシ基、ビリジル、ビリジルアルキル、アミノアルコキシ又はアミド基である、

で表わされる重合単位、

下記式(c)



ここで、 R^1 および R^2 は同一もしくは異なり、水素原子又はメチル基であり、 R^3 は水素原子、カルボキシル基又はカルボキシレート基であり、 R^4 は水素原子、炭素数1〜18のアルキル基、炭素数2〜10のヒドロキシアルキル基であるか又はグリシジル、アミノ、シアノおよび炭素-炭素二重結合から選らばれる少くとも一員を有する有機基であるか又は一当量の塩基である、で表わされる重合単位、および

場合により、下記式(d)



ここで R^1 は水素原子又はメチル基である、

ブセル粒子として、あるいはその内孔を中空にすることでたとえば光散乱剤として利用される中空ポリマー粒子などの有機素材として、利用されている。

従来、内孔を有するポリマー粒子の製造方法としては、下記の方法が知られている。

- (I) ポリマー粒子中に発泡剤を含有させ、のちにこの発泡剤を発泡させる方法。
- (II) ポリマーにブタン等の揮発性物質を封入し、のちにこの揮発性物質をガス化膨潤させる方法。
- (III) ポリマーを溶解させ、これに空気等の気体ジェットを吹付け、気泡を封入する方法。
- (IV) ポリマー粒子の内部にアルカリ膨潤性の物質を浸透させて、アルカリ膨潤性の物質を膨潤させる方法。
- (V) W/O/W型モノマーエマルジョンを作成し、重合を行なう方法。
- (VI) 不飽和ポリエステル溶液中に顔料を懸濁させた懸濁液中でモノマーを重合する方法。

で表わされる重合単位、

からなる架橋重合体からなり、そして

(6) 上記二層の重合体の外層は、少くとも上記式(a)の重合単位を含みそして場合により上記式(b)、(c)および(d)よりなる群から選らばれる重合単位をさらに含む架橋重合体からなる、

ことを特徴とする架橋中空重合体粒子。

3 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は、少なくとも二層の重合体層からなりそしてその内部に空孔を有する新規な構造の中空重合体粒子に関する。更に詳しくは、紙、繊維、皮革等のコーティング剤、あるいは各種の塗料などに光散乱剤あるいは光散乱助剤又はマイクロブセルとして有用である中空重合体粒子に関するものである。

<従来の技術>

粒子内部に孔を有するポリマー粒子はその内孔に各種の物質を含有させることによりマイクロ

(VII) 架橋ポリマー粒子をシードとして、相溶性の異なるポリマーをそのシード上に重合、架橋する二段階架橋方法。

(VIII) ポリマーの重合収縮により製造する方法。

<発明が解決しようとする問題点>

しかし、これらの製造方法では、製造条件のコントロールあるいは、所望の内孔を有するポリマー粒子を安定に製造することが難しかった。又、従来の中空微粒子は、塗膜形成物質に光散乱剤として添加した場合に、要求される物性である隠ぺい性を有したが、光沢、塗膜強度、弾性、接着性、耐水性、耐アルカリ性、耐溶剤性、耐候性等の物性バランスが劣っていた。特に従来の内孔を有するポリマー粒子の製造方法では、中空ポリマー粒子の表面のポリマー組成に制限があり、用途によっては混合する他の成分物質との相溶性、接着性が低下するという問題点を有していた。

本発明の目的は新規な中空重合体粒子を提供することにある。

本発明の他の目的は、優れた隠ぺい性ととともに、

光沢、塗膜強度、弾性、接着性、耐水性、耐アルカリ性、耐溶剤性、耐侯性、耐熱性等の物性のバランスに優れた中空重合体粒子を提供することにある。

本発明のさらに他の目的は、従来法では得られなかった接着性を有する中空重合体粒子を提供することにある。

本発明のさらに他の目的は、本発明の新規な中空重合体粒子を製造する工業的に有利な方法を提供することにある。

本発明のさらに他の目的および利点は、以下の説明から明らかとなろう。

<問題を解決するための手段>

本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、少なくとも二層の重合体層を有する中空重合体粒子であって、

(1) 平均粒子径が0.15〜20μmの範囲にあり、

(2) 各粒子についての相当中空径対相当粒径の平均比が0.2〜0.8の範囲にあり、



ここでR¹は水素原子又はメチル基であり、そしてYはフェニル基であるか、ハロゲン原子、アルキル基もしくはビニル基で置換されたフェニル基であるか、ハロゲン原子、シアノ基、炭素数1〜18のアルカノイルオキシ基、アルコキシ基、ビリジル、ビリジアルキル、アミノアルコキシ又はアミド基である、

で表わされる重合単位、

下記式(c)



ここで、R²およびR³は同一もしくは異なり、水素原子又はメチル基であり、R⁴は

(3) トルエン不溶解部分の割合が85重量%を超え、

(4) 180℃、10kgf/cm²の条件下のメルトフローレートが0.2g/10min未満であり、

(5) 上記二層の重合体層の内層は下記式(a)



ここで、R¹が水素原子又はメチル基であり、

Xはn官能性の有機基であるか又は結合手であり、そしてnは2又は3の数である、但しn個のR¹は同一でも異っていてもよく、またXが結合手の場合はnは2である、

で表わされる重合単位、

下記式(b)

水素原子、カルボキシ基又はカルボキシレート基であり、R²は水素原子、炭素数1〜18のアルキル基、炭素数2〜10のヒドロキシアルキル基であるか又はグリシジル、アミノ、シアノおよび炭素-炭素二重結合から選ばれる少くとも一員を有する有機基であるか又は一当量の塩基である、

で表わされる重合単位、および

場合により、下記式(d)



ここでR¹は水素原子又はメチル基である、で表わされる重合単位、

からなる架橋重合体からなり、そして

(6) 上記二層の重合体の外層は、上記式少くとも上記式(a)の重合単位を含みそして場合により上記式(b)、(c)および(d)よりなる群から選ばれる重合単位をさらに含む架橋重合体からなる、

ことを特徴とする架橋中空重合体粒子
によって達成される。

本発明によれば、本発明の上記中空重合体粒子
(Q)は、

(m-1) 上記式(a)、(b)、(c)の重
合単位および場合によりさらに(d)の重合単位
からなる架橋重合体から成り且つ、平均粒子径が
0.05~15 μ mの範囲にある中空重合体粒子
(以下ブレ中空重合体粒子(P)ということがあ
る)、および

(m-2) 下記式(a1)



ここで、R'、Xおよびnの定義は上記式
(a)と同じである、

で表わされる単量体を少なくとも含み、そして場合
により

下記式(b1)



ここでR'およびYの定義は上記式(b)

と同じである、

で表わされる単量体、

下記式(c1)



ここでR'、R'、R'、R'の定義は上記式

(c)と同じである、

で表わされる単量体、および

下記式(d1)



ここでR'の定義は上記式(d)と同じで

ある、

で表わされる単量体よりなる群から選ばれる少な
くとも一種の単量体を含む単量体(m-2)を、

上記ブレ中空重合体粒子(P)と単量体(m-
2)の合計100重量部当たり5重量部以下の乳
化剤および/又は分散剤の存在下、水性媒体中で
pHが7より小さい条件で重合に付すことによっ
て製造することができる。

上記方法において用いられるブレ中空重合体粒
子(P)は、上記したとおり、上記式(a)、

(b)、(c)の重合単位および場合によりさら
に(d)の重合単位から成り且つ平均粒子径が0.
05~15 μ mの範囲にある。

ブレ中空重合体粒子(P)は、例えば特開昭6
1-62510号及び特開昭61-66710号
等で提案されている従来の技術項で示した(VI)
の方法及び特開昭61-87734号、特開昭6
1-86941号、特開昭62-127336号、
特開昭62-156387号等で提案されている
従来の技術項で示した(VII)の方法によって好適
に製造することができる。かかる方法によって得

られるブレ中空重合体粒子を用いることにより、
隠ぺい性に特に優れた本発明の中空重合体粒子
(Q)が製造することができる。特に、(VII)の
方法によれば、得られるブレ中空重合体粒子(P)
の内径、外径のコントロールが容易であり、それ
を用いることにより、隠ぺい性のみならず耐溶剤
性、耐熱性においても優れた本発明の中空重合体
粒子を製造することができる。(VII)の方法は特
に好ましい。また(VII)の方法のうち、就中特開
昭62-127336号の方法が最も好ましい。
この方法によれば、ブレ中空重合体粒子(P)の
重合において、さらに、優れた重合安定性と生産
性を達成することができる。

かくして、本発明によれば、上記ブレ中空重合
体粒子(P)は、

下記式(a1)



ここで、R'は水素原子又はメチル基であ

り、

Xはn官能性の有機基であるか又は結合手であり、そしてnは2又は3の数である、但しn個のR'は同一でも異っていてもよく、またXが結合手の場合はnは2である、

で表わされる単量体、

下記式 (b1)



ここでR²は水素原子又はメチル基であり、そしてYはフェニル基であるか、ハロゲン原子、アルキル基もしくはビニル基で置換されたフェニル基であるか、ハロゲン原子、シアノ基、炭素数1〜18のアルカノイルオキシ基、アルコキシ基、ビリジル、ビリジアルキル、アミノアルコキシ又はアミド基である、

で表わされる単量体、

からの重合体とは異なる組成の他の重合体(以下、異ポリマー(S)ということがある)粒子の存在下、該単量体混合物(m-1)100重量部当たり該他の重合体粒子1〜50重量部の割合で使用して、水性媒体中で重合することによって製造することができる。

上記式(a1)で表わされる単量体としては、例えばジビニルベンゼン、エチレングリコールジメタクリレート、1,3ブチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、アリルメタクリレートなどのジビニル系モノマーあるいはトリビニル系モノマーを示すことができる。特にジビニルベンゼン、エチレングリコールジメタクリレートおよびトリメチロールプロパントリメタクリレートが好ましい。

上記式(b1)で表わされる単量体としては、例えばスチレン、α-メチルスチレン、p-メチルスチレン、エチルスチレン、ビニルトルエン、ハロゲン化スチレン、ビニルナフタレンの如き芳香族ビニル単量体；プロピレン、1-ブテン、1-

下記式(c1)



ここでR³およびR⁴は同一もしくは異なり、水素原子又はメチル基であり、R⁵は水素原子、カルボキシ基又はカルボキシレート基であり、R⁴は水素原子、炭素数1〜18のアルキル基、炭素数2〜10のヒドロキシアルキル基であるか又はグリシジル、アミノ、シアノおよび炭素-炭素二重結合から選らばれる少くとも一員を有する有機基であるか又は一当量の塩基である、

および必要に応じて下記式(d1)



ここでR⁷は水素原子又はメチル基であるで表わされる単量体、の単量体混合物(m-1)を、この単量体混合物

ーペンテン、1-ヘキセン、2-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテンの如きα-オレフィン；フッ化ビニル、臭化ビニルの如きハロゲン化ビニル；アクリロニトリル、メタクリロニトリルの如きビニルシアン化合物；酢酸ビニル；プロピオン酸ビニル、ステアリン酸ビニルなどの有機酸ビニル；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルなどのビニルエーテル；アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミドなどのアミド系単量体；ビニルビリジン、プロベニルビリジンなどのアルケニルビリジン類；アミノエチルビニルエーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテルなどのアミノアルキルビニルエーテル類などを例示することができる。

上記式(c1)で表わされる単量体としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の不飽和モノまたはジカルボン酸系単量体、又はそのジカルボン酸の酸無水物；アクリル酸メチル、アクリ-

ル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ラウリル等の(メタ)アクリル酸エステル系単量体；クロトン酸エステル類、イタコン酸モノメチル、マレイン酸ジメチル等のジカルボン酸モノエステルまたはジエステル類；2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、 β -ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等のエチレン系不飽和カルボン酸のヒドロキシアルキルエステル類；メチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート等のエチレン系不飽和カルボン酸のアミノ基含有アルキルエステル類；シアノメチルアクリレート、2-シアノエチルアクリレート等のエチレン系不飽和カルボン酸のシアノ基含有アルキルエステル類；メチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド等のエチレン系不飽和カルボン酸のアミノアルキルアミド類、(メタ)アクリル酸グリシジル

変性スチレンアクリルエステルコポリマー、カルボキシ変性スチレンメタクリルエステルコポリマー、カルボキシ変性アクリルエステルコポリマー、カルボキシ変性メタクリルエステルコポリマーなどが例示される。

これらのうち特にポリスチレン又はスチレン成分を50重量%以上含むスチレンコポリマーが好ましい。

ブレ中空重合体粒子(P)は、上記(a1)、(b1)および(c1)で表わされる単量体および場合によりさらに(d1)で表わされる単量体からなる単量体混合物100重量部に対し上記異種ポリマー(S)は1~50重量部、好ましくは2~40重量部、さらに好ましくは2~30重量部を使用し、これらを水性媒体中で重合に付すことによって製造される。

異種ポリマー(S)の使用量が1重量部未満であると内孔を形成する効果が小さく、異種ポリマーが50重量部を超えるとかえって、内孔の形成が抑制される傾向を示すので好ましくない。

などのエチレン系不飽和カルボン酸のグリシジルエステル類などを例示することができる。

上記式(d1)で表わされる単量体としては、例えば1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン、2-クロロ-1,3-ブタジエン等の脂肪族共役ジエン系単量体を例示することができる。

また、これらの単量体からブレ中空重合体粒子(P)を製造する際に使用される上記他の重合体(異種ポリマー(S))としては、ブレ中空重合体の原料のモノマー(m-1)の重合体とは異なるものであり且つ上記単量体に溶解もしくは膨潤しやすいものが好ましく用いられる。

このような異種ポリマーとしては、具体的には、例えばポリスチレン、カルボキシ変性ポリスチレン、カルボキシ変性スチレンブタジエンコポリマー、スチレンブタジエンコポリマー、スチレンアクリルエステルコポリマー、スチレンメタクリルエステルコポリマー、アクリルエステルコポリマー、メタクリルエステルコポリマー、カルボキシ

しかして、ブレ中空重合体粒子(P)の特に好ましい製造法は、ブレ中空重合体粒子(P)の前記製造方法の範囲内において、単量体混合物(m-1)として、単量体(a1)、(b1)、(c1)および(d1)の合計に基づいて、単量体(a1)1~80重量%、単量体(b1)および(c1)から選らばれる親水性モノマー20~99重量%および単量体(b1)、(c1)および(d1)から選らばれる共重合可能な他のモノマー0~70重量%からなる単量体混合物を使用する方法である。

単量体(b1)および(c1)から選らばれる上記親水性のモノマーとしては、例えばビニルピリジン、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、アクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸、スチレンスルホン酸ナトリウム、酢酸

ビニル、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレートなどを挙げることができる。

これらのうち、好ましく使用されるものはメタクリル酸などの不飽和カルボン酸、メタクリル酸メチル、ビニルピリジン、2-ヒドロキシエチルメタクリレートなどである。これらの親水性のモノマーは水に対する溶解度が0.5重量%以上特に1重量%以上であることが好ましい。

また、単量体(b1)、(c1)、(d1)から選ばれる上記共重合可能な他のモノマーとしては、特に制限されずに用いることができるが、上記例示の如き芳香族ビニル化合物、エチレン系不飽和カルボン酸アルキルエステル類、ビニルシアン類、脂肪族共役ジエン類が好ましく、特にスチレン、炭素数3以上のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルエステル、炭素数2以上のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルエステルが好ましい。

の外側に排斥される傾向が生じ、その結果得られるポリマー粒子が真球状とならず、凹凸のある塊状粒子となる問題を生じる。

ブレ中空重合体粒子(P)の製造法の好ましい実施態様を記載すれば以下のとおりである。この好ましい実施態様は、特開昭62-127336号の重合技術を基本とするものであり、(イ)単量体混合物および必要により油性物質とを、異種ポリマー(種ポリマー)の微粒子に吸収させ、次いで該単量体混合物を重合させる方法あるいは

(ロ)単量体混合物および必要により油性物質に、異種ポリマーを溶解させて油性溶液を形成し、この油性溶液を水に分散して水中油滴型エマルジョンを生成し、その後上記モノマー成分を重合させる方法である。上記のように、異種ポリマーとともに油性物質を存在させることにより、ポリマー粒子の内孔の径をコントロールすることが容易になる。

異種ポリマー(S)を上記(イ)の方法によって粒子状態で用いる場合には、これが種(シード)

上記単量体混合物(m-1)のさらに好ましい組成は、単量体(a1)(架橋モノマー)2~60重量%、単量体(b1)および(c1)から選ばれる親水性モノマー40~98重量%および単量体(b1)、(c1)および(d1)から選ばれる共重合可能な他のモノマー0~70重量%である。

親水性モノマーの使用量が過小であると、異種ポリマー(S)の相分離が不十分であったり、あるいは異種ポリマーがポリマー粒子の表面に露出するなどして、内孔の形成が不確実となる傾向を示すので好ましくない。また、架橋性モノマーの使用量が過小であると、重合中の粒子の強度が不十分となって粒子全体が収縮してしまい、粒子内部の重合収縮による歪が不足して内孔が形成されなくなったり、あるいは内孔を有するポリマー粒子が形成されたとしても殻の強度が小さくなるなどの問題を生じ易くなる。

一方、架橋性モノマーの使用量が過大であると、異種ポリマーが、重合中に生成するポリマー粒子

ポリマー粒子として機能し、これに単量体混合物および油性物質が吸収されることから、当該異種ポリマーは単量体混合物および油性物質の吸収性が良好であることが好ましい。そのために、異種ポリマーとしては分子量が小さいものを使用することが好ましく、たとえば、その数平均分子量は20,000以下、好ましくは10,000以下、さらに好ましくは700~7,000である。なお、ここにおける数平均分子量は、異種ポリマーをその良溶媒に溶かし、得られた溶液をゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)、浸透圧分子量測定装置、蒸気圧低下法分子量測定装置などの通常の方法で測定して得られるものである。

異種ポリマーの数平均分子量が20,000より大きいと、種ポリマー粒子に吸収されないモノマーが多くなり、これが水性分散体中において種ポリマー粒子と別個に重合して内孔を有するポリマー粒子とならない微粒子が多量に生成し易くなるだけでなく、重合系が不安定となる問題が生ず

る。

また、種ポリマー粒子として用いられる異種ポリマーの粒子径は、目的とするブレ中空重合体粒子(P)の外径の0.3~0.8倍であることが好ましい。

このような種ポリマー粒子として用いられる異種ポリマーを製造する方法はとくに制限されないが、たとえば連鎖移動剤を比較的多量に使用した乳化重合あるいは懸濁重合などの製造方法を用いて製造することができる。

また、異種ポリマーを種ポリマー粒子として用いる場合には、この種ポリマー粒子にあらかじめ水に対する溶解度が 10^{-3} 重量%以下の高親油性物質を吸収させておくことにより、種ポリマー粒子に対する単量体混合物および油性物質の吸収能力を増大させることができる。

このように種ポリマー粒子に高親油性物質を吸収させる手段を用いる場合には、異種ポリマーの数平均分子量は20,000を超えても好ましい結果を与える。

優れた0.1~0.6 μ mの粒子径のブレ中空重合体粒子を得るためには、種ポリマー粒子として0.06~0.40 μ mの粒子径のものを用いればよい。

また、種ポリマー粒子を用いる他の利点は、粒子径が1 μ m以下の小粒径の内孔を有するポリマー粒子を製造する場合に、小粒径のモノマー液滴を容易にそして安定に形成できる点にもある。

異種ポリマーを前記(ロ)の方法で使用する場合には、異種ポリマーの分子量は特に制限されず、数平均分子量が20,000以上のものを好ましく使用することができる。

この製造方法(ロ)においては、必要に応じて油性物質を用いることができる。かかる油性物質としては、水に対する溶解度が0.2重量%以下の親油性のものであれば特に制限されず、植物油、動物油、鉱物油、合成油いずれも使用することができる。

この製造方法(ロ)においては、油性物質を用いなくとも内孔を有するブレ中空重合体粒子を得

上記高親油性物質としては、例えば1-クロロドデカン、オクタノイルペルオキシド、3,5,5-トリメチルヘキサノイルペルオキシドなどを例示することができる。

これらの高親油性の物質を種ポリマー粒子に吸収させるには、例えば当該高親油性物質を微分散させた水性分散体を調製し、この分散体と種ポリマー粒子の水性分散体とを混合して前記高親油性物質と種ポリマー粒子とを接触させるとよい。

種ポリマー粒子を用いた場合に得られる内孔を有するブレ中空重合体粒子(P)の粒子径は、種ポリマー粒子が重合性モノマーおよび油性物質を吸収して肥大化した粒子の粒子径とおおよそ一致する。このため、種ポリマー粒子の粒子径、単量体混合物および油性物質に対する種ポリマー粒子の相対的使用量などを調整することにより、生成する内孔を有するブレ中空粒子の粒子径をコントロールすることができる。

具体的には、内孔を有するブレ中空重合体粒子(P)の製造において、白色度および濁り力の

ることができるが、油性物質を用いそしてその使用量などを調節することにより内孔の径を確実にコントロールすることができる。

前記油性物質としては、例えばラード油、オリブ油、ヤシ油、ヒマシ油、綿実油、灯油、ベンゼン、トルエン、キシレン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、二硫化炭素、四塩化炭素などを例示することができる。

また、油性物質としては、さらにオイゲノール、グラニオール、シトラメンアルデヒド、シトロネラル、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレートなどの高沸点油も用いることができる。これらの高沸点油を用いると、コア中に香料、可塑剤などが含まれたカプセル状ポリマー粒子が得られる。

油性物質の使用量は、通常、単量体混合物100重量部に対して0~1,000重量部、好ましくは0~300重量部である。なお、架橋性モノマー材料として供給されるもののなかに通常含有される不活性溶剤類も、ここにおける油性物質と

して算入することができる。上記油性物質の使用量が過大であると相対的にモノマー成分が不足してポリマーの外殻の膜厚が薄くなり、カプセルの強度が不十分となって圧潰されやすいという問題を生ずる。

また、前記油性物質の概念には、既に述べた単量体(a1)、(b1)、(c1)および(d1)を含むことができる。この場合には、重合工程において、生成するポリマー粒子の内部に単量体が残った状態で重合を停止させることにより、この残余の単量体を油性物質として代用することができる。この場合、重合収率は97%以下、好ましくは95%以下に留める必要がある。このためには、少量の重合抑制剤を加えて重合する方法、重合途中で反応系の温度を下げる方法、あるいは重合途中で重合停止剤を加えて重合を停止させる方法などを採用することができる。

また、この製造方法(ロ)においては、油性物質を含むカプセル状ポリマー粒子あるいは上述のように油性物質を水と置換して得られる含水中空

重合体粒子を水性分散体より分離して乾燥処理することにより、内部に空間を有するブレ中空重合体粒子が得られる。

上記した重合技術を用いて得られるブレ中空重合体粒子(P)は次の長所を有している。

- (i) 製造工程が簡単でありかつ生産性に優れる。
- (ii) 製造コントロールが容易であり、目的とする外径、内径のブレ中空重合体粒子が得られる。
- (iii) ブレ中空重合体粒子の水性分散体のpHは自由に選択できるので該ブレ中空重合体微粒子の表面に形成させる重合体のモノマーとして制限なく使用できる。
- (iv) このブレ中空重合体粒子を本発明方法におけるブレ中空重合体粒子(P)として用いて、得られた本発明の中空重合体粒子は、一般と優れた隔べ性、光沢、接着性、膜強度を示す。

本発明によれば、上記の如き方法によって、平

均粒子径が0.05~15 μ m、好ましくは0.15~10 μ mのブレ中空重合体粒子(P)を有利に製造することができる。

平均粒子径が0.05 μ m未満である粒子は製造し難く、又製造できたとしても、中空を有さないポリマー粒子を少くとも一部含有するので好ましくない。一方、外径が15 μ mを超えると粒子径分布がブロードになり、これをブレ中空重合体粒子(P)として用いて得られる本発明の中空重合体粒子は粒子径のそろったものとして得られず好ましくない。

ブレ中空重合体粒子(P)の外径に対する内径の比は好ましくは0.25~0.9倍である。0.25倍以上であると一般と優れた本発明の目的とする物性の中空重合体粒子が得られるので好ましく、一方、0.9倍を超えると、ブレ中空重合体粒子(P)の製造が困難になり、工業的生産としては、好ましくない。

また、ブレ中空重合体粒子(P)は、好ましくは80重量%以上の常風トルエン不溶分を有し、

またガラス転移温度 T_g は150℃以上であるかまたは測定不能である。

本発明におけるブレ中空重合体粒子(P)は、上記した如く、重合単位(a)、(b)、(c)および場合により(d)からなる架橋重合体の組成を有する。

本発明における好ましいブレ中空重合体粒子(P)は、前記した好ましい製造方法に従って、

- (i) 重合単位(a)、(b)、(c)および(d)の合計に基づき、重合単位(b)、(c)から選ばれる親水性の重合単位を20~99重量%、重合単位(a)を1~80重量%及び重合単位(b)、(c)、(d)から選ばれる共重合可能な他の重合単位を0~70重量%からなる架橋重合体、および

- (ii) 上記共重合体とは異なる組成の重合体から成り、そして

- (iii) 上記重合体(i)100重量部に対し、上記重合体(ii)1~50重量部の組成、

を有するものである。更に好ましくは(i)成分が親水性の重合単位40～98重量%、重合単位(a)2～60重量%、および共重合可能な他の重合単位0～70重量%からなるものである。

(i)成分中の親水性の重合単位の種類については、特に限定するものでないが、好ましくは不飽和カルボン酸及び／又はそれ以外の親水性モノマーに由来する重合単位からなる。

(i)成分中の親水性の重合単位としては、更に好ましくは不飽和カルボン酸および／またはそれ以外の親水性モノマーからなり、しかもその組成割合が不飽和カルボン酸に由来する重合単位1～70重量%とそれ以外の親水性モノマーに由来する重合単位30～99重量%からなるものである。

これらの好ましいあるいはさらに好ましい(i)成分を有するブレ中空重合体粒子(P)を使用することによって、本発明によれば1段と優れた本発明の目的とする物性の中空微粒子を製造することができる。

トなどのジビニル系モノマーあるいはトリビニル系モノマーを例示することができる。特にジビニルベンゼン、エチレングリコールジメタクリレートおよびトリメチロールプロパントリメタクリレートが好ましい。

単量体(a1)の使用量は(m-2)成分の合計に基づき0.5～100重量%、好ましくは0.5～99.5重量%である。特に好ましくは1～99.5重量%である。また特にジビニルベンゼンの場合は0.5～95重量%、特に2～80重量%が好適に使用される。この使用量は本発明の中空重合体粒子の耐熱性、耐溶剤性の点から好ましい。

必要に応じて用いられる単量体(b1)としては例えば、スチレン、p-メチルスチレンの如き芳香族ビニル単量体；アクリロニトリル等のビニルシアン化合物；フッ化ビニル等のハロゲン化ビニル；酢酸ビニル等の有機酸ビニル；アクリルアミド等のアミド系単量体等である。特に好ましくはスチレンである。

本発明の中空重合体粒子(Q)は、前記したとおり、ブレ中空重合体粒子(P)を、単量体(m-2)すなわち単量体(a1)および必要に応じて(b1)、(c1)、(d1)よりなる群から選ばれる少なくとも1種の単量体の混合物として、ブレ中空重合体粒子(P)と単量体(m-2)の合計100重量部当たり5重量部以下の乳化剤および／または分散剤の存在下、水性媒体中でpHが7より小さい条件下で重合に付すことにより製造できる。

単量体(m-2)として用いられる単量体(a1)及び必要に応じて用いられる(b1)、(c1)および(d1)としては、ブレ中空重合体粒子(P)について前記したものと同一ものを使用することができる。

単量体(a1)のうちで(m-2)成分として好ましいものは例えばジビニルベンゼン、エチレングリコールジメタクリレート、1,3ブチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、アリルメタクリレー

単量体(b1)の使用量は(m-2)成分の合計に基づき0～99.5重量%、好ましくは5～98重量%、特に好ましくは20～96重量%である。

単量体(c1)のうちで(m-2)成分として好ましいものは例えばアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸等の不飽和モノまたはジカルボン酸；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル等の(メタ)アクリル酸エステル系単量体；イタコン酸モノメチル、マレイン酸ジメチル等のジカルボン酸モノまたはジエステル類；2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等のエチレン系不飽和カルボン酸のヒドロキシアルキルエステル類；(メタ)アクリル酸グリシジル等のエチレン系不飽和カルボン酸のグリシジルエステル類などである。特に好ましくは、(メタ)アクリル酸、イタコン酸、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸

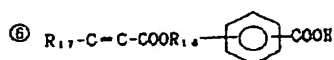
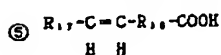
-2エチルヘキシル、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートである。

単量体(c1)の使用量は(m-2)成分の合計に基づき0~99.5重量%、好ましくは1~94重量%、特に好ましくは2~80重量%である。

また単量体(c1)として、(メタ)アクリル酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸を、(m-2)成分の合計に基づき好ましくは0~50重量%、より好ましくは1~40重量%、特に好ましくは2~30重量%用いることが重合安定性が得られるので好ましい。

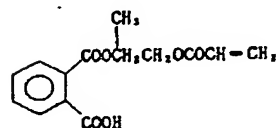
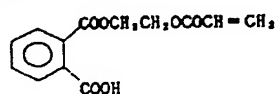
また、単量体(c1)の1部に代えてカルボキシル基1個あたりの不飽和カルボン酸モノマーの分子量が100以上の不飽和カルボン酸も使用することができる。これらの例を一般式にて以下に示す。この不飽和カルボン酸を使用すると本発明の中空重合体粒子の強度、接着性が一段と改良される。

(上記2つの式において、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} はHまたは炭素数1~12のアルキル基であり、EOはエチレンオキシド基であり、POはプロピレンオキシド基である)

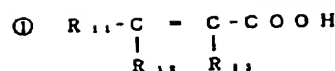


(上記2つの式において、 R_{11} 、 R_{12} はHまたは炭素数1~20のアルキル基である)

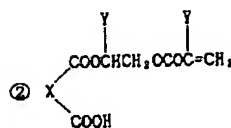
これら、高級カルボン酸モノマーの中では、下記式



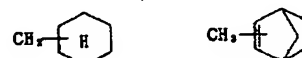
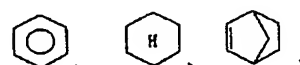
および



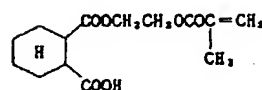
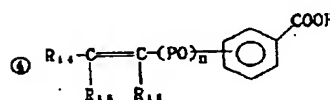
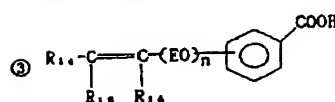
(ここで R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} はHまたは炭素数1~20のアルキル基である)



(ここでXは



のごとき芳香族または環状アルキル基であり、YはHまたは CH_3 である。)



が特に好ましい。

単量体(d1)のうちで(m-2)成分として特に好ましいものは1,3-ブタジエンである。

単量体(d1)の使用量は(m-2)成分の合計に基づき、好ましくは0~80重量%、より好ましくは0~60重量%、特に好ましくは0~50重量%である。本発明の中空重合体粒子の強度、接着性、耐候・耐光・耐熱性のバランスの点から好ましい。

重合工程はブレ中空重合体粒子(P)とモノマー混合物(m-2)の合計重量100重量部当たり5重量部以下の乳化剤及び/又は分散剤の存在下、pHが7より小さい条件下、水媒体中で実施される。該ブレ中空重合体粒子(P)の表面にモノマー又はモノマー混合物(m-2)の重合体被膜を生成せしめて平均粒子径が0.15~20 μm の範囲にある本発明の中空重合体粒子(Q)が形成

される。

重合工程に於いて、モノマー又はモノマー混合物 ($m-2$) の添加方法としては、ブレ中空重合体粒子 (P) とモノマー又はモノマー混合物 ($m-2$) を攪拌混合し重合させる方法、モノマー混合物 ($m-2$) をブレ中空重合体粒子 (P) の存在する重合系へ連続的あるいは分割的に供給し重合を行なわせるインクレメント重合法などがある。ブレ中空重合体粒子表面に重合性モノマーを効率的に、且つ安定に共重合させるには、インクレメント重合法が好ましい。

乳化剤および／または分散剤（懸濁保護剤）としては、アニオン型、ノニオン型、カチオン型、両性型のいずれを使用することもできる。

これらは1種もしくは2種以上併用することができる。

乳化剤としては、例えばロジン酸カリウム、ロジン酸ナトリウム等のロジン酸塩；オレイン酸カリウム、ラウリン酸カリウム、ラウリン酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カ

ビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレングリコールなどの親水性合成高分子物質；ゼラチン、水溶性澱粉などの天然親水性高分子物質；カルボキシメチルセルロースなどの親水性半合成高分子物質などを挙げることができる。

乳化剤及び／又は分散剤の使用量は5重量部以下、好ましくは2重量部以下、更に好ましくは1重量部以下である。5重量部を超えると重合中の新粒子発生により、本発明の中空重合体粒子の生産効率が低下し、更に濁り性、光沢が低下するので好ましくない。

重合開始剤としては、例えばクメンハイドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシド、パラメンタンハイドロパーオキシド等で代表される有機ハイドロパーオキシド類と含窒ピロリン酸処方、スルホキシレート処方、含窒ピロリン酸処方／スルホキシレート処方の混合系処方等で代表される還元剤との組合わせによるレッドツクス系の開始剤；更に過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩；アゾビス

リウム等の脂肪族のナトリウム、カリウム塩及びラウリル硫酸ナトリウム等の脂肪族アルコールの硫酸エステル塩；ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアルキルアリルスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム、ナフタレンスルホン酸のホルマリン縮合物塩などのアニオン型乳化剤；ポリエチレングリコールのアルキルエステル型、アルキルエーテル型、アルキルフェニルエーテル型などの非イオン型乳化剤が好ましい。中でも、ラウリル硫酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム、ナフタレンスルホン酸のホルマリン縮合物塩、ポリエチレングリコールのアルキルフェニルエーテル型が、好ましい。

カチオン型乳化剤としては、第4級アンモニウム塩型などがあるが、水性分散体をカチオン型とする場合に、単独又は、ノニオンと併用して使用される。

また分散剤としては、例えばポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリビニルスルホン酸、ポリ

イソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等を使用することができる。

好ましくは、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩、アゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキシドに、必要に応じて還元剤を組合わせたものである。特に好ましくは過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩である。これらの重合開始剤はブレ中空重合体粒子表面にラジカルが集中しやすいため ($m-2$) 成分による被膜の生成が効率良く行なわれる。重合開始剤量はブレ中空重合体粒子 (P) とモノマー又はモノマー混合物 ($m-2$) の合計量に対して、好ましくは0.05～2重量部、更に好ましくは0.05～0.8重量部である。この範囲で使用すると耐水性、耐アルカリ性に優れた本発明の中空重合体粒子 (Q) が得られる。

重合温度としては、通常5～95℃が良好であり、特に50～90℃が好ましい。

その他必要に応じて連鎖移動剤を併用すること

ができる。

連鎖移動剤としては、例えばヒードデシルメルカプタン、オクチルメルカプタン、n-テトラデシルメルカプタン、オクチルメルカプタン、ヒ-ヘキシルメルカプタンなどのメルカプタン類、四塩化炭素、臭化エチレンなどのハロゲン系化合物を挙げることができる。

本発明の乳化重合においては、重合系のpHにより、重合安定性および本発明の中空重合体粒子の粒子径分布、内径/外径比が少なからず左右される。pH 7より小さい場合は、上記項目について良好であり、目的とする本発明の中空粒子が得られる。pHが7を越える場合では、モノマー又はモノマー混合物(m-2)に重合性不飽和カルボン酸を含まない時は上記項目について、同様に問題なく良好であるが、重合性不飽和カルボン酸を含む場合は、重合安定性が低下する傾向が見られ好ましくない。

ブレ中空重合体粒子(P)として前述の特開昭62-127336号公報に開示された方法で得

上記式(a)の重合単位を含みそして場合により上記式(b)、(c)および(d)よりなる群から選ばれる重合単位をさらに含む架橋重合体からなる

とを特徴とする本発明の中空重合体粒子が提供される。

本発明の中空重合体粒子の平均粒子径は、上記のとおり、0.15~20 μ mの範囲にある。

平均粒子径が0.15 μ m未満のものは、光散乱助剤として用いた時の隠ぺい性が劣り、20 μ mを越えるものは、重合安定性が悪く、又、重合中モノマー(m-2)のみに由来する新粒子が発生し、目的とする隠ぺい性、と光沢をはじめとする各種の物性のバランスがとれない。

本発明の中空重合体粒子(Q)の平均粒子径は、好ましくは0.2~2 μ mの範囲にある。

また、各粒子についての相当中空径対相当粒径の比の平均値は0.2~0.8の範囲にある。

この比が0.2未満である場合は、隠ぺい性がかなり劣り好ましくなく、0.8を越えるものは、

られた中空微粒子の水分散体を使用すると、そのpHが7以下である為、該中空微粒子の表面に形成させる重合体のモノマーを制限なく使用でき、極めて好ましい。

かくして、本発明によれば、上記した如く、少なくとも二層の重合体層を有する中空重合体粒子であって、

(1) 平均粒子径が0.15~20 μ mの範囲にあり、

(2) 各粒子についての相当中空径対相当粒径の平均比が0.2~0.8の範囲にあり、

(3) トルエン不溶解部分の割合が85重量%を越え、

(4) 180℃、10kgf/cm²の条件下のメルトフローレートが0.2g/min未満であり、

(5) 上記二層の重合体層の内層は、重合単位(a)、(b)、(c)および場合により(d)からなる架橋重合体からなり、そして

(6) 上記二層の重合体の外層は、少くとも

隠ぺい性と接着性、光沢、強度のバランスが劣り、好ましくない。

この比は、0.4~0.75の間にあるのが好ましい。相当中空径とは中空部分を球に換算した際の直径を意味し、同様に相当粒径とは粒子を球に換算した際の粒子直径を意味する。これらの比の平均値は例えばランダムに採用した粒子50個について行なわれる。

本発明の中空重合体粒子はトルエン不溶解部分の割合が85重量%を越え、好ましくは90重量%を越える。この範囲未満では耐溶剤性、耐熱性が劣る。また、メルトフローレートは0.2g/10min(180℃、10kgf/cm²)未満であり、好ましくは0.1g/10min未満である。この範囲を超えると上記と同じく耐溶剤性、耐熱性に劣る。

また、重合体の内層と外層の各組成については前記したとおりであり、これらの割合は好ましくは外層100重量部当り内層5~2000重量部であり、より好ましくは外層100重量部当り内

層10～1000重量部である。

さらに、本発明の中空重合体粒子は、テトラヒドロフランに溶解する部分を有し、該部分について、テトラヒドロフラン溶液として高速液体クロマトグラフィーにより測定した分子量分布において、数平均分子量が700～20,000を有する成分をテトラヒドロフランに溶解した部分の合計に基づき20～95重量%で含有するものが好ましい。

本発明の中空重合体粒子は、上記製造方法によれば、水性分散体として製造される。

本発明の中空重合体粒子の水性分散体の固形分としては制限はないが各用途の配合物の固形分から見て、通常10～65%であることが好ましい。

尚、本発明の中空重合体粒子の水性分散体のポリマー粒子が、孔を有していることは、例えば透過型電子顕微鏡によりあるいは比重を測定することによって確認できる。

本発明で得られた中空重合体粒子の水性分散体を乾燥することによって粉末化することができる。

増粘剤、触媒、離燃剤、老化防止剤、接着剤などの有効成分を用途に応じて、浸漬処理、減圧、加圧浸漬処理等の手段により封入できる。内部に含まれた有効成分に応じて医薬品、化粧品など各種用途に利用することができる。

下記の実施例、比較例の(中空)重合体粒子の物理的性質および塗膜に使用したときの性質は以下に示す方法で測定した。

((重合体粒子の物理的性質の測定法))

(1) 粒子径及び内孔径の測定;

透過型電子顕微鏡(日本電子工業(株)製JEM-100SX)を用いた電子顕微鏡写真より測定した。

(2) 数平均分子量;

(試料調製)

① 水性分散体状ポリマー粒子をイオン交換樹脂(オルガノ(株)製アンバーライト1R120)にて処理し、pHを約2に調整する。

② ポリマー固形分100mgに対してテトラ

粉末化は、一般に行なわれている水性分散体の粉末化法で粉末化できる。例えば130～180℃における噴霧乾燥、熱風雰囲気中での例えば、50～70℃でのトレイ乾燥あるいは常温～70℃での流動床乾燥などである。乾燥前の水性分散体の固形分は、20%以上が好ましい。得られた本発明水性分散体の粉末の粒子径は、使用した水性分散体の粒子径とほぼ同等である。

本発明の中空重合体粒子及びその水性分散体は、隠ぺい性、光沢、接着性、耐水性、耐溶媒性、耐熱性等の諸物性は優れたバランスを示す。そのため、例えば、プラスチックビグメント(有機性樹脂顔料)に有用であり、塗料、紙用被覆剤、インキ、接着剤、粘着剤、プライマー剤、皮革処理剤、樹脂・ゴム添加剤、カーベット、通気性塗料、金属コーティング剤、滑剤、シーラントなどの土木建築材料、缶シーリング剤、感熱記録紙オーバーコート剤、紙内被覆剤、などに応用できる。又、内包性を利用し、ポリマー粒子の内孔に香料、医薬、農薬、染料、洗剤、油脂、食品、酵素、液晶、防

ヒドロフラン30mlの比率で加え、24時間室温にて静置し、ポリマーを溶解させる。

③ プレフィルター(日本ミリポア工業(株)製AP25-1000)及びマイクロフィルター(富士フィルム(株)製マイクロフィルターFR-100)を用いて不溶分を除去し、さらにテトラヒドロフランにて3倍に希釈したものを試料として用いた。

(測定条件)

① 測定機器: 東洋ソーダ(株)製高速液体クロマトグラフHLC-802A、

② カラム: 東洋ソーダ(株)製TSKゲルG6000S-G6000S-G5000HS-G4000HS-G4000HS

(※順不同)、

③ 流動溶媒: テトラヒドロフラン、

④ 流量: 1.0ml/分、

⑤ 圧力: 84kg/cm²、

以上の条件でポリスチレン換算の数平均分子量

を測定した。

(3) トルエン不溶解分の測定；

(手順) ① ラテックスをガラス板上で乾燥させる。

② 100ml 三角フラスコに乾燥したポリマーを約0.15g取り、精秤する。(Ag)

③ 溶剤(トルエン)50mlをオートビュレットで加え、60℃で30分間振とうする。

④ 東洋濾紙No.2(JIS-P38012種)にて濾過し、その濾液を超遠心分離機(日立製55P-2)にて23,000rpmにて1時間処理する。(※この際トルエンに溶解していないポリマーは沈澱し、トルエンに溶解したポリマーは透明な上澄み中に存在している。)

⑤ 上澄み10mlをホールビュレットを用いて採取し、予め精秤したアルミ皿

(Bg)に注ぐ。

⑥ ホットプレートにて溶剤を蒸発乾燥させ、冷却後にポリマー分をアルミ皿ごと精秤する。(Cg)

⑦ 次式から、溶剤不溶解分を算出する。

$$\text{トルエン不溶解分(\%)} = 100 - \frac{(C-B) \times 5 \times 100}{A}$$

(4) MFR (Melt Flow Rate)；

(試料調製)

水性分散体状ポリマー粒子をガラス板上で乾燥粉末化させて試料とした。

(測定条件)・・・JIS K7210に従って行なった。

① 測定機器：宝工業(株)製メルトインデクサ

② 温度：180℃

③ 荷重：10kgf

((試験の試験条件))

(5) 腫べい率；

腫べい率試験紙(日本テストパネル工業(株))

(8) 耐溶剤性；

(6)にて作成したガラス板塗膜を1日乾燥後、室温でトルエンに24時間浸漬し、目視で判定した。

(判定)○：塗膜のふくれ有り、ブリストリングなし。

△：塗膜のふくれ有り、ブリストリング少々あり。

×：塗膜のふくれ大、ブリストリング多い。

(9) 耐熱性；

(6)で作成したガラス板塗膜を100℃に保った恒温器に入れ1日放置したのち室内に1時間置き目視で判定する。

(判定)○：塗膜のふくれなし、ブリストリングなし。

△：塗膜のふくれなし、ブリストリングあり。

×：塗膜のふくれあり、ブリストリングあり。

(10) 付着性；(密着性)

製)に6ミルアブリケーターにて塗布し、20℃、60%RH中にて5日乾燥後付上式光沢計にて45°/0°の光沢を試験紙の黒白部について測定しそれらの比率より下式を用いて算出した。(JIS K-5400)

$$\text{腫べい率} = \frac{\text{黒地上の塗膜の45°/0°拡散反射率}}{\text{白地上の塗膜の45°/0°拡散反射率}}$$

(6) 60°鏡面光沢(ガラス板)；

作成した塗料を1日放置後、ガラス板に3ミルアブリケーターにて塗布し20℃、60%RH中にて5日乾燥後、付上式光沢計にて測定した。

(7) 耐水性；

(7)にて作成したガラス板塗膜を1日乾燥後、室温で水に14日間浸漬し、目視で判定した。

(判定)◎：塗膜のふくれ、ブリストリングなし。

○：塗膜のふくれなし、ブリストリング少々あり。

△：塗膜のふくれあり、ブリストリング少々あり。

×：塗膜のふくれ大、ブリストリング多し。

作成した塗料をフレキシブル板へ刷毛にて2回塗り(200g/cm²)を行ない、5日間乾燥後、カミソリで2mm角のゴバン目を作り、セロハンテープで剥離テストを行なった。(JISA-6910)

(11) フィルム強度;

5日間乾燥した0.5mmの塗膜をダンベル2号で打ち抜き、オートグラフで評価した。(20℃、60%RH)

【実施例】

次に実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、これにより本発明が制限されるものではない。なお、以下の記載において「%」及び「部」は、重量%及び重量部を表わす。

(1) 異種ポリマー(S)の製造:

スチレン80部、メタクリル酸メチル17部、メタクリル酸3部及びヒドデシルメルカプタン7部を、水200部にラウリル硫酸ナトリウム0.5部及び過硫酸カリウム1.0部を溶かした水溶液に入れ、攪拌しながら70℃で4時間重合して

ポリマー粒子を得た。このポリマー粒子は平均粒子径0.2μm、GPCによるポリスチレン換算の数平均分子量6,000であった。これをS-1とする。

異種ポリマー(S-2~7)の製造:

第1表のモノマー組成で重合した以外はS-1と同じ条件で重合を行ない、S-2~7の異種ポリマーを得た。

異種ポリマー(S-8)の製造:

水200部にラウリル硫酸ナトリウム0.2部及び過硫酸カリウム0.7部を溶かした水溶液に異種ポリマーS-5を固形分で2部加え、攪拌しながら75℃に昇温し、スチレン85部、メタクリル酸メチル7部、アクリル酸8部及びヒドデシルメルカプタン7部を5時間にわたり連続的に添加して重合を行ない、添加終了後85℃に昇温して2時間熟成を行なった。得られたポリマー粒子は平均粒子径2μm、GPCによるポリスチレン換算の数平均分子量6,500であった。これをS-8とする。

第1表
異種ポリマー(S)の製造条件と結果

サンプル番号	モノマー組成(部)	粒子径(μm)	数平均分子量
S-1	ST/MMA/MAA=80/17/3	0.20	6,000
S-2	ST/MAA=95/5	0.20	5,000
S-3	ST=100(ポリスチレン)	0.25	20,000
S-4	ST/AA=95/5	0.04	3,000
S-5	ST/MMA/AA=85/7/8	0.55	6,000
S-6	ST/2-EHA/MAA=80/18/2	0.40	5,500
S-7	ST/MMA/AA=85/7/8	0.21	7,000
S-8	ST/MMA/AA=85/7/8	2	6,500

第1表中の略号および以下の表中における略号の意味は下記のとおりである。

DVB ジビニルベンゼン

EDMA エチレングリコールジメタクリレート

ST スチレン

AN アクリロニトリル

BD ブタジエン

AA アクリル酸

MAA メタクリル酸

TMPTMA トリメチロールプロパントリメタクリレート

EA アクリル酸エチル

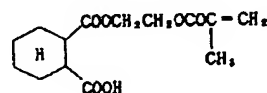
BA アクリル酸ブチル

2EHA アクリル酸2エチルヘキシル

MMA メタクリル酸メチル

2HEMA メタクリル酸2ヒドロキシエチル

アクリエステルHH



DBS ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム
POENPE ポリオキシエチレンノニルフエニ
 ルエーテル

(2) プレ中空重合体粒子(P)の製造:

異種ポリマー(S-1)の水性分散体を種ポリマー粒子として用い、このポリマー粒子を固形分で10部、ポリオキシエチレンノニルフエニルエーテル0.1部、ラウリル硫酸ナトリウム0.3部及び過硫酸カリウム0.5部と水390部を反応容器に仕込んだ。これにメタクリル酸メチル75部、ジビニルベンゼン(*)20部及びアクリル酸5部の混合物を加えて30℃で1時間攪拌したところ、上記物質は種ポリマー粒子にほぼ完全に吸収された。これを70℃で5時間攪拌しながら重合したところ、重合収率99%で水を粒子内部に含むカプセル粒子の分散液が得られた。この分散液を乾燥し、透過型電子顕微鏡で観察したところ、このポリマー粒子は、中央部が透けている完全な球形の中空ポリマー粒子であった。この中空粒子は外径が0.40μm、内径が0.30μmで

あった。これをP-1とした。

このようにして得たプレ中空重合体粒子(P)を以後に述べる本発明の中空重合体粒子(Q)の製造におけるシードとして用いた。

(*:ジビニルベンゼンは純度58%、残り48%はエチルビニルベンゼンからなるものを使用した。)

プレ中空重合体粒子(P-2~6, 8, 9, 11, 13)の製造:

異種ポリマー(S)として第2表に記載のサンプル番号および使用量を用い、かつ、第2表に記載のモノマー組成(m-1)からなるモノマー混合物100重量部を用い、乳化剤量を調節したほかは、P-1と同様な方法で重合を行ない、P-2~6, 8, 9, 11, 13を得た。ただし、P-5, 6は、それぞれの異種ポリマーS-2の12部および13部に前者はトルエン10部、後者はジブチルフクレート15部を吸収させたのちに重合したものである。重合結果は第2表に示した。プレ中空重合体粒子(P-7)の製造:

異種ポリマー(S-8)の水性分散体を、固形分として2部、ポリビニルアルコール(ゴーセノールGH20, 日本合成化学(株)製)5部、重合開始剤として3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド(パーロイル355, 日本油脂(株)製)2部と水500部を反応容器に仕込んだ。これに4-ビニルピリジン50部、ジビニルベンゼン2部、スチレン28部、ブチルアクリレート20部およびトルエン100部の混合物を加えて40℃で2時間攪拌して上記モノマー及び溶剤を種ポリマー粒子に吸収させたのち、70℃で15時間攪拌しながら重合したところ、重合収率98%でトルエンを含有するカプセル粒子の分散液が得られた。重合結果は第2表に示した。

プレ中空重合体粒子P-10, 12の製造:

P-7の製造方法のモノマー組成及び油性物質トルエンの使用量を第1表に示したものに代えたほかはP-7と同様な方法で重合を行ないP-10, 12を得た。

第2表 プレ中空複合体(P)の製造条件と結果

No.	P-1	P-2	P-3	P-4	P-5	P-6	P-7
異種ポリマーのNo.	S-1	S-2	S-2	S-3	S-2	S-2	S-8
同上の使用量(部)	10	10	8	13	12	13	2
モノマー組成(m-1)							
(a) DVB (純品換算)	11.8	11.6	23.2	23.2	17.4	17.4	1.2
EDMA							
(b) ST			5	5			28
ビニルピリジン							50
エチルビニルベンゼン	8.4	8.4	16.8	16.8	12.6	12.6	0.8
(c) AA	5		5	5			
MAA		5			5	5	
BA							20
MMA	75	75	50	50	65	65	
アクリルエステルHH							
油性物質の種類	-	-			トルエン	ジブチルフタレート	トルエン
// の使用量(部)	-	-			10	15	100
重合後の粒子の状態	含水カプセル粒子	-	-	-	含油カプセル粒子	-	-
乾燥後の粒子の内径/外径の比(μm)	0.30/0.40	-	-	-	-	-	9/13

第2表(つづき)

No.	P-8	P-9	P-10	P-11	P-12	P-13	P'-1	P'-2
異種ポリマーのNo.	S-4	S-7	S-7	S-6	S-8	S-5		
同上の使用量(部)	10	9	5	20	2	50	-	
モノマー組成(m-1)								
(a) DVB (純品換算)	11.6	11.6	26.1	5.8	11.6			
EDMA			25					
(b) ST							42	79
ビニルピリジン					40			
エチルビニルベンゼン	8.4	8.4		18.9	4.2	8.4		
(c) AA	5	5			-	5	3	1
MAA			5				10	
EA							20	
BA					50		45	
MMA	75	75	70	53		75		
アクリルエステルHH				2				
油性物質の種類	-	-	トルエン	-	トルエン	-		
// の使用量(部)	-	-	400	-	130	-		
重合後の粒子の状態	含水カプセル粒子	-	含油カプセル粒子	含水カプセル粒子	含油カプセル粒子	含水カプセル粒子		
乾燥後の粒子の内径/外径の比(μm)	0.05/0.08	0.30/0.40	0.80/0.90	0.25/0.60	6/18	0.08/0.70	0/0.40	0/4

中空重合体粒子 (Q) の製造:

実施例 1

前記の方法で準備された中空粒子水性分散体 P-1 を固形分で 20 部シード粒子に使用し、水 127 部、過硫酸カリウム 0.7 部を 2 L の反応容器に入れ、窒素雰囲気下で温度を 85℃ に上昇させ、次のモノマーエマルジョンを 3 時間にわたり連続滴下した。

モノマーエマルジョン:

水	40 部、
アクリル酸ブチル	5 部、
メタクリル酸メチル	54 部、
メタクリル酸	5 部、
スチレン	30 部、
エチレングリコールジメタクリレート	5 部、
N-メチロールメタクリルアミド	1 部および

ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0.3 部

滴下終了後 2 時間その温度に保ち、その後冷却した。得られた分散体には凝固物はなかった。分

仕込み、攪拌しながら窒素雰囲気下、70℃ に昇温し、以下のモノマー混合物を 12 時間にわたり連続的に滴下した。

モノマー混合物:

スチレン	72 部、
1,3-ブタジエン	15 部、
ジビニルベンゼン	3 部、
メタクリル酸	5 部及び
アクリエステル HH	5 部

さらにモノマー添加終了後 5 時間 80℃ において熟成を行ない、その後冷却した。得られた分散体には凝固物はなかった。分散体の粒子径は 0.53 μm、乾燥後のポリマー粒子の外径は 0.51 μm、内径 0.30 μm の中空粒子であり、新粒子の発生はなかった。

実施例 5, 7 および 8

実施例 4 において、一部の条件を第 3 表の実施例 5, 7, 8 の欄に記載の条件に変えたほかは、実施例 4 と全く同様に重合した。

実施例 9

分散体の粒子径をナノサイザー (コールター社、N-4 モデル) で測定した所、0.60 μm であった。得られた分散体を乾燥し、透過型電子顕微鏡で観察した所、ブレ中空重合体粒子表面にポリマー層がコートされていた。この中空粒子は外径が 0.60 μm、内径が 0.30 μm であった。又新粒子の発生はなく、すべての粒子が中空を有していた。製造条件と結果を第 3 表に示す。

実施例 2, 3, 6、比較例 1~5

実施例 1 において、一部の条件を第 3 表の実施例 2, 3, 6、及び比較例 1~5 の欄に記載の条件に変えたほかは、実施例 1 と全く同様に重合した。

実施例 4

100 L のステンレス製耐圧容器に水 150 部、過硫酸カリウム 1.0 部、亜硫酸水素ナトリウム 0.4 部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0.5 部、ポリオキシエチレンノニルフエニルエーテル (EO=30 モル) 0.1 部、及びシード粒子として前記 P-3 を固形分換算で 40 部を

中空粒子水性分散体 P-9 をシード粒子に使用し、固形分で 500 部、水 1400 部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0.7 部、ポリオキシエチレンノニルフエニルエーテル (EO=30 モル) 0.1 部を 2 L の反応容器に入れた。これにアクリル酸-n-ブチル 5 部、メタクリル酸メチル 54 部、スチレン 30 部、エチレングリコールジメタクリレート 5 部、メタクリル酸 6 部の混合物を加えて、40℃ で 1 時間攪拌し、上記モノマー混合物をシード中空ポリマー粒子にはほぼ完全に吸収させた。これにベンゾイルパーオキサイド 1.0 部、亜硫酸水素ナトリウム 0.5 部、を加え、70℃ に昇温し、5 時間重合し、その後冷却した。得られた分散体には凝固物はなく、乾燥後のポリマー粒子の外径は 0.48 μm、内径は 0.30 μm の中空粒子であり、新粒子の発生はなかった。

比較例 6 および 7

実施例 1 のブレ中空重合体粒子 (P) 分散体のかわりに下記に示す通常のポリマー粒子分散体を

使用したものであり、得られたポリマー粒子の粒子径は、 $0.64\mu\text{m}$ で内孔はなかった。これを比較例6とする。

シードのポリマー粒子分散体P'-1；

通常の乳化重合で製造された水性分散体。
粒子径 $0.40\mu\text{m}$ 、pH 7.2、固形分40%。

組成は、アクリル酸ブチル/メタクリル酸メチル/スチレン/アクリル酸=45/10/42/3で、内孔は存在しない。

上記方法のシードのポリマー粒子の種類及び使用量を第3表と下記のものにかえたものを比較例7とした。

シードのポリマー粒子分散体P'-2；

通常の懸濁重合で製造された水性分散体。
粒子径 $4\mu\text{m}$ 、pH 7.8、固形分45%。
組成はアクリル酸エチル/スチレン/アクリル酸=20/79/1で、内孔は存在しない。

比較例9、10および11

滴下終了後2時間その温度を保ち、その後冷却した。乾燥後のポリマー粒子の外径は $0.60\mu\text{m}$ 、内径 $0.30\mu\text{m}$ の中空粒子であり、新粒子の発生はなかった。

異種ポリマー(S)のモノマー組成、ブレ中空重合体粒子(P)のモノマー組成(m-1)及び中空重合体粒子(Q)のモノマー組成(m-2)と、(m-2)100部に対して使用されるブレ中空重合体粒子(P)及び異種ポリマー(S)の量から、特許請求の範囲に規定する重合単位(a)、(b)、(c)、(d)の%を計算して求め第3表に記載した。

前記P-1の中空重合体粒子および市販のポリマー微粒子(Rohm & Haas社製OP-84(P'-3))および旭化成社プラスチックビグメントAK8801(P'-4)をそれぞれ単独で塗膜物性を評価した例をそれぞれ比較例9、10及び11とした。

比較例8

中空粒子水性分散体P'-3をシード粒子に使用し、固形分で200部、水460部、過硫酸カリウム0.5部を2ℓの反応容器に入れ、窒素雰囲気下で温度を85℃に上昇させ、次のモノマーエマルジョンを3時間にわたり連続滴下して重合させた。

モノマーエマルジョン；

水	40部
スチレン	90部
ジビニルベンゼン	5部
メタクリル酸メチル	5部
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	0.3部
ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル	0.1部

第3表 中空重合体粒子 (Q) の製造条件と結果

実施例No.	1	2	3	4	5	6	7
プレ中空重合体のNo.	P-1	P-11	P-2	P-3	P-4	P-10	P-5
プレ中空重合体の使用量(%)	20	40	40	40	60	60	60
モノマー組成 (m-2)							
(a) DVB		1.7		1.7			
EDMA	5		60		5	10	20
TMPTMA					20		
(b) AN							
ST	30	91		72	50		
ビニルピリジン		2					
エチルビニルベンゼン		1.3		1.3			
N-メチロールアクリルアミド	1						
塩化ビニル							37
アクリロニリデン							
酢酸ビニル						25	
(c) AA			5				
MAA	5	3	30	5	3	10	
EA							
BA	5		5			5	
2EHA							
MMA	54				7	50	
2HEMA							3
アクリロニリデン		1		5			40
(d) BD				15	15		
(乳化剤) DBS	0.3	0.6	0.4	0.5	-	1.5	0.3
POENPE	-	0.6	0.1	0.1	0.5	0.3	0.1
乳化重合時のpH	2.2	2.3	1.5	2.2	2.3	2.0	2.4
重合安定性	O	O	O	O	O	O	O
新粒子発生の有無	無	無	無	無	無	無	無
粒子 (Q) の重合単位							
成分 (a) %	5.9	7.4	45.9	7.4	10.8	15.2	18.3
成分 (b) %	28.3	75.7	4.6	60.1	55.3	17.1	31.2
成分 (c) %	65.8	16.9	49.5	21.8	24.5	67.7	50.5
成分 (d) %	0.0	0.0	0.0	10.7	9.4	0.0	0.0

第3表(つづき)

実施例No.	8	9	比較例	2	3	4	5
プレ中空重合体のNo.	P-6	P-9	P-13	P-7	P-8	P-10	P-12
プレ中空重合体の使用量(%)	60	100	50	50	60	2500	40
モノマー組成 (m-2)							
(a) DVB			2.9	2.9			
EDMA	5	5			15		5
TMPTMA							
(b) AN			10				
ST		30	50	50			
ビニルピリジン						80	
エチルビニルベンゼン			2.1	2.1			
N-メチロールアクリルアミド							
塩化ビニル							
アクリロニリデン	10						
酢酸ビニル							
(c) AA	5		10		8	4	3
MAA		6		5		4	2
EA	10		5			12	
BA		5	10	10			
2EHA	25						10
MMA	40	54			75		80
2HEMA	5		10	30	2		
アクリロニリデン							
(d) BD							
(乳化剤) DBS	0.3	0.7	0.8	0.5	0.5	4.5	1.0
POENPE	0.1	0.1	-	0.1	0.1	2.0	0.5
乳化重合時のpH	2.0	2.4	2.3	2.1	2.2	2.4	2.5
重合安定性	O	O	O	Δ	Δ	O	Δ×
新粒子発生の有無	無	無	無	少しあり	有	有	有
粒子 (Q) の重合単位							
成分 (a) %	8.9	7.8	4.5	2.3	13.3	22.9	5.2
成分 (b) %	14.5	22.4	52.7	62.1	6.1	7.0	12.9
成分 (c) %	76.6	69.8	42.8	35.6	80.6	70.1	81.9
成分 (d) %	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

第3表(つづき)

No.比較例	6	7	8	9	10	11
プレ中空重合体のNo.	P'-1	P'-2	P'-3	P-1	P'-3	P'-4
プレ中空重合体の使用量(部)	20	200	200	-	-	-
モノマー組成(m-2)						
(a) DVB			2.9			
EDMA	5	5				
TMPTMA						
(a) AN						
ST			90			
ビニルピリジン						
エチルビニルベンゼン			2.1			
N-メチロールアクリルアミド	1	1				
塩化ビニル						
アブ化ビニリデン						
酢酸ビニル						
(c) AA	5	5				
MAA						
EA						
BA	5	5				
2EHA						
MMA	84	84	5			
2HEMA						
アクリエチルHH						
(d) BD						
(乳化剤) DBS	0.3	0.3	0.3			
POENPE	0.2	0.2	0.1			
乳化重合時のpH	3.4	4.2	7.8			
重合安定性	O-Δ	Δ	Δ			
新粒子発生の有無	無	無	無			
粒子(Q)の重合単位						
成分(a) %	42	1.7	-	10.6	-	-
成分(b) %	7.8	53.0	-	14.9	-	-
成分(c) %	88.0	45.3	-	74.5	-	-
成分(d) %	0.0	0.0	-	-	-	-

【応用例】

実施例1～9、比較例1～11の各水性分散体を固形分で60部、ルチル型二酸化チタンの71%水分散体を固形分で40部、バインダーとしてアクリル系共重合エマルジョン(日本合成ゴム(株)製、JSRAE315)を固形分で150部、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールモノイソブチレート(テキサノールCS-12チツソ(株)製)7部、エチレングリコール3部、 β -ナフトレンスルホン酸ホルマリン縮合物のナトリウム塩2部、ヒドロキシエチルセルロース1.5部、水150部からなる配合物を配合し、粘度が一定になるまで攪拌した。このようにして各塗料配合物を作製した。

上記各種塗料をモレスト隠蔽力チャート上およびガラス板上に塗布し、同一の厚さの塗膜となし3日間風乾した。第4表にこれらの塗膜の物理的な性質を示した。尚、試験条件は以下の通り。

実施例1～9までは、優れた隠ぺい性、光沢、密着性、耐水性、耐溶剤性、耐熱性、強度を示す。

例えば中空でないポリマー粒子を使用し重合した比較例、6、7に比較し、きわめて優れた隠ぺい性と光沢を示し、又、プラスチックピグメント(比較例-11)、市販の中空重合体粒子(P'-3)(比較例10)、試作の中空重合体粒子(第1の中空重合体粒子(P-1))単味のもの(比較例9)および内層・外層とも架橋重合体でない二層重合体からなる中空重合体粒子(比較例8)などは、いずれも隠ぺい性、光沢、密着性、耐水性、耐溶剤性、耐熱性において不十分であった。

特に実施例1～5、および7～9の中空微粒子は隠ぺい性、光沢、耐水性等が一般と優れ、特に好ましいものであり、特筆すべきものである。

比較例1は、得られた水性分散体のポリマー粒子の内径/外径比が0.2より小さいものであり、隠ぺい性が著しく劣り、好ましくない。

比較例2、5は、得られた水性分散体の粒子径が20 μ mを超える場合であり、重合安定性が悪く、新粒子が発生し、隠ぺい性、光沢、耐性も劣り、好ましくない。

比較例3は、粒子径が $0.15\mu\text{m}$ を下回るものであり、重合安定性が悪く新粒子の発生も見られ、隠ぺい性、耐水性等が著しく劣る。

比較例4は、内層が非架橋でありかつ内径/外径比が0.8を超えるものであり、塗膜の光沢、強度が劣る。

比較例6, 7, 11は中空でないポリマー粒子であり、隠ぺい性が著しく劣る。

比較例8は、非架橋二層重合体からなる中空重合体粒子であり、耐溶剤性、耐水性および耐熱性が劣る。

比較例9は、架橋一層重合体からなる中空重合体粒子であり、塗膜の光沢・強度が著しく劣り、その他耐性も劣るものである。

比較例10は、非架橋一層重合体からなる中空重合体粒子であり、塗膜の耐溶剤性、耐熱性、耐水性が著しく劣り、光沢・強度も劣るものである。

本発明方法で得られた中空微粒子は水性分散体の形となっており、このままでも使用できるし、又、乾燥し、粉体としても使用できる。特に溶剤

系塗料等の場合は、粉体の方が好ましい。乾燥は、通常の手段で可能であるが、たとえば噴霧乾燥機（アシザワニロアトマイザー（株）社製、モービルマイナー型噴霧乾燥機）を用いて、固形分約40%の水性分散体5kgを、入口温度130~180℃、滴下速度1.5kg/hrで、3.5時間で、粉末2kgを製造することができた。

第4表 中空重合体粒子(Q)の物性と塗膜物性

実施例No.		1	2	3	4	5	6	7	8	9
粒子物性	粒子径(μm)	0.60	0.85	0.56	0.53	0.48	1.07	0.54	0.50	0.49
	乾燥後の内径(μm)	0.30	0.25	0.30	0.30	0.30	0.81	0.30	0.30	0.30
	外径(μm)	0.60	0.83	0.55	0.51	0.47	1.05	0.52	0.49	0.48
	内径/外径(比)	0.50	0.30	0.55	0.59	0.64	0.77	0.58	0.61	0.63
	トルエン不溶解分(%)	97	92	96	97	94	97	93	93	91
	MFR	0.03	0.03	0.01	0.03	0.02	0.02	0.01	0.03	0.04
塗膜物性	隠ぺい率	0.93	0.97	0.95	0.96	0.97	0.96	0.98	0.97	0.98
	60°鏡面光沢(ガラス板)	88	90	88	89	91	80	89	90	88
	耐水性	○	○	○	○	○	○~△	○	○	○
	耐溶剤性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	耐熱性	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	付着性(密着性)	○	○	○	○	○	○	○	○	○
性	フィルム強度(kg/cm ²)	28	24	27	22	23	24	26	25	20

第4頁 (つづき)

比較例 No.		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
粒子物性	粒子径 (μm)	1.13	22	0.09	0.90	26	0.65	4.5	0.60	0.40	0.55	0.51
	乾燥後の内径 (μm)	0.08	9	0.05	0.81	6	0	0	0.30	0.30	0.30	0
	外径 (μm)	1.09	22	0.09	0.90	25	0.65	4.5	0.60	0.40	0.55	0.51
	内径/外径 (比)	0.07	0.41	0.56	0.88	0.24	0	0	0.50	0.75	0.55	0
	トルエン不溶解分 (%)	75	99	94	92	99	83	33	33	99.5	3.5	14
	MFR	0.09	0.05	0.04	1.5	0.01	1.57	7.0	6.5	0	1.5	1.3
塗膜物性	隠ぺい率	0.55	0.65	0.65	0.91	0.61	0.47	0.43	0.85	0.95	0.86	0.58
	60°鏡面光沢(ガラス板)	81	50	72	87	53	65	54	61	65	69	58
	耐水性	△	○	△	×	○	△	△	△	△	△	△
	耐溶剤性	△	○	○	○	○	△	×	×	△	×	△
	耐熱性	△	○	○	△	○	△	×	×	△	△～×	×
	付着性 (密着性)	○	△	○	×	○	○	○	×	×	○～△	△
	フィルム強度(kg/cm ²)	24	12	22	23	25	24	21	12	12	11	12

<発明の効果>

本発明の中空重合体粒子は、前記した特異な粒子構造を持ち、隠ぺい性、光沢、耐水・耐溶剤・耐熱性、密着性、塗膜強度が優れていることにより、主に、高隠ぺい性、軽量、等を利用して、ビグメント等として用いられる。例えば塗料、紙塗工用、インキ、カーベット用、紙用内添剤などに広く利用でき、通常の中空粒子では発現しえなかった前記の特徴によって、有用なものである。

又、カプセル機能の特徴を生かし、内部に溶剤、可塑剤、香料、インキ、農薬、医薬等の物質を含有することができるだけでなく、中空ポリマー粒子表面を自由に変性できるメリットを有する。そのため、現在は、市販の中空ポリマー粒子の接着性、などの改質技術がなく、ほとんど応用されていない発明により、より具体的に上記の用途および/又は、種々の用途分野に検討されて応用できる。

又、本発明によれば、中空重合体粒子を水性媒体中において重合を行なう簡易なプロセスによっ

て、重合して安定性良く、かつ工業的に製造できる。

次に本発明の好ましい態様を記載する。

1. 少なくとも二層の重合体層を有する中空重合体粒子であって、

(1) 平均粒子径が $0.15 \sim 20 \mu\text{m}$ の範囲にあり、

(2) 各粒子についての相当中空径対相当粒径の平均比が $0.2 \sim 0.8$ の範囲にあり、

(3) トルエン不溶解部分の割合が85重量%を超え、

(4) 180°C 、 $10 \text{ kgf}/\text{cm}^2$ の条件下のメルトフローレートが $0.2 \text{ g}/10 \text{ min}$ 未満であり、

(5) 上記二層の重合体層の内層は下記式 (a)



ここで、 R^1 は水素原子又はメチル基であり、

X は n 官能性の有機基であるか又は結合手であり、そして n は2又は3の数である、但し n 個の R^1 は同一でも異っていてもよく、また X が結合手の場合は n は2である、

で表わされる重合単位、

下記式 (b)



ここで R^2 は水素原子又はメチル基であり、そして Y はフェニル基であるか、ハロゲン原子、アルキル基もしくはビニル基で置換されたフェニル基であるか、ハロゲン原子、シアノ基、炭素数1~18のアルカノイルオキシ基、アルコキシ基、ビリジル、ビリジアルキル、アミノアルコキシ又はアミド基である、

ここで R^1 は水素原子又はメチル基である、で表わされる重合単位、

からなる架橋重合体からなり、そして

(6) 上記二層の重合体の外層は、少なくとも上記式(a)の重合単位を含み、そして場合により上記式(b)、(c)および(d)よりなる群から選ばれる重合単位をさらに含む架橋重合体からなる、

ことを特徴とする架橋中空重合体粒子。

2. 平均粒子径が $0.2 \sim 2 \mu m$ の範囲にある上記1の架橋中空重合体粒子。

3. 各粒子についての相当中空径対相当粒径の平均比が $0.4 \sim 0.75$ の範囲にある上記1の架橋中空重合体粒子。

4. トルエン不溶解部分の割合が90重量%を超える上記1の架橋中空重合体粒子。

5. $180^\circ C$ 、 $10 kgf/cm^2$ の条件下のメルトフローレートが $0.1 g/10 min$ 未満である上記1の架橋中空重合体粒子。

6. 上記二層の重合体層の内層が重合単位(a)、

で表わされる重合単位、

下記式 (c)



ここで、 R^3 および R^4 は同一もしくは異なり、水素原子又はメチル基であり、 R^1 は水素原子、カルボキシル基又はカルボキシレート基であり、 R^2 は水素原子、炭素数1~18のアルキル基、炭素数2~10のヒドロキシアルキル基であるか又はグリシジル、アミノ、シアノおよび炭素-炭素二重結合から選らばれる少なくとも一員を有する有機基であるか又は一当量の塩基である、

で表わされる重合単位、および

場合により、下記式 (d)



重合単位(b)、重合単位(c)および重合単位(d)の合計に基づき、重合単位(a)を1~80重量%、重合単位(b)および重合単位(c)から選ばれる親水性の重合単位を20~99重量%、重合単位(b)又は重合単位(c)の非親水性の重合単位および重合単位(d)から選ばれる共重合可能な他の重合単位0~70重量%からなる架橋重合体である上記1の架橋中空重合体粒子。

7. 上記二層の重合体の外層が重合単位(a)、重合単位(b)、重合単位(c)および重合単位(d)の合計に基づき、重合単位(a)が0.5~99.5重量%、重合単位(b)が0~99.5重量%、重合単位(c)が0.5~99.5重量%と重合単位(d)が0~80重量%からなる架橋重合体である上記1の架橋中空重合体粒子。

8. 上記二層の重合体層の外層が、 R^4 が水素原子および/または R^4 がカルボキシル基である上記式(c)の重合単位を0.5~50重量%で含有する架橋重合体から構成される上記1の架橋中空重合体粒子。

9. 上記二層の重合体層の外層が、Yがフェニル基であるか又はアルキル基で置換されたフェニル基である上記式(b)の重合単位を20~99.5重量%で含有する架橋重合体から構成される上記1の架橋中空重合体粒子。

10. 中空重合体粒子を構成する重合体成分がテトラヒドロフランに溶解する部分を有し、該部分について、テトラヒドロフラン溶液として高速液体クロマトグラフィーにより測定した分子量分布において、数平均分子量が700~20,000を有する成分をテトラヒドロフランに溶解した部分の合計に基づき20~95重量%で含有する上記1の架橋中空重合体粒子。

11. 上記二層の重合体層の内層と外層との割合が、外層100重量部当たり内層5~1000重量部である上記1の架橋中空重合体粒子。

12. (A) 上記式(a)、(b)、(c)および場合により(d)の重合単位からなる架橋重合体から成り且つ、平均粒子径が0.05~15μmの範囲にある中空重合体粒子(P)、およ

ここでR¹、R²、R³、R⁴の定義は上記式(c)に同じである、

で表わされる単量体、および

下記式(d1)



ここでR¹の定義は上記式(d)に同じである、

で表わされる単量体よりなる群から選ばれる少なくとも1種の単量体をさらに含む単量体(m-2)を、

(C) 上記中空重合体粒子(P)と単量体(m-2)の合計100重量部当たり5重量部以下の乳化剤および/又は分散剤の存在下、水性媒体中でpHが7より小さい条件で重合に付して製造された上記1に記載の架橋中空重合体粒子。

13. 上記中空重合体粒子(P)が、

下記式(a1)

び

下記式(a1)



ここで、R¹、Xおよびnの定義は上記

(a)に同じである、

で表わされる単量体及び、場合により

(B) 下記式(b1)



ここでR²およびYの定義は上記式(b)

に同じである、

で表わされる単量体、

下記式(c1)



ここで、R¹、Xおよびnの定義は上記

(a)に同じである

で表わされる単量体、上記式(b1)で表わされる単量体、上記式(c1)で表わされる単量体および必要に応じて式(d1)で表わされる単量体混合物(m-1)を、この単量体混合物からの共重合体とは異なる組成の他の重合体(S)粒子の存在下、該単量体混合物100重量部当たり該他の重合体(S)粒子1~100重量部の割合で使用して、水性媒体中で重合して製造されたものである上記12の架橋中空重合体粒子。

特許出願人 日本合成ゴム株式会社

代理人 弁理士 小田島 平吉



ほか1名

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record.

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.